Aus dem
pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

Titrimetrische Studien

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der Doktorwürde
bei der
Hohen philosophischen Fakultät der
Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität
zu Breslau

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von
Paul Maiß
aus Ratibor.

Promotion: 25. Juli 1925.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU
Schlesische Buchdruckerei Vater & Blumberg, Breslau 3, Siebenhufenerstr. 11

Referent: Prof. Dr. E. Rupp.

Rigorosum: 6. Mai 1925.

Die vorliegende Dissertationsarbeit umfaßte folgende Teile:

1. Die jodometrischen Bestimmungen des Arzneibuches mit Anwendung hundertstel-normaler Maßflüssigkeiten,
2. Eisen (3)- Titration mit Hydrosulfit und Hydrosulfit-Bestimmung,
3. Gehaltsbestimmung pharmazeutischer Eisenpräparate mit Natriumhydrosulfit,
4. Eisen (3)-Titration mit Zinnchlorür und Stanno-Ion-Bestimmung,
5. Gehaltsbestimmung pharmazeutischer Eisenpräparate mit Zinnchlorür,
6. Bestimmung von Eisensalzen als Ferricyankalium.

Das Deutsche Arzneibuch läßt sämtliche jodometrischen Bestimmungen mit n/10-Lösungen ausführen. Schon Cl. Winkler bezeichnete in seinem Leitfaden der Maßanalyse die n/10-Jodlösung als eine Maßflüssigkeit von ganz unnütz hoher Konzentration; bei der außerordentlichen Schärfe der Jodreaktion genüge n/100-Jodlösung vollkommen. Es wurden daher die betreffenden Gehaltsbestimmungen von Präparaten des Arzneibuches mit n/100-Lösungen durchgeführt und die hierfür erforderlichen Versuchsbedingungen ermittelt. Es ergab sich, daß abgesehen von den organischen Arsenpräparaten, die am besten bromometrisch nach E. Rupp und G. Siebler[1]) bestimmt werden, nur die Eisen (3)-Titration Schwierigkeiten bereitet. Die jodometrische Eisen (3)-Bestimmung ist nur bei hoher Jodidkonzentration exakt. Bei zu geringem Jodkalium-Zusatz erleidet die Reduktion sehr starke Verzögerung, und während der notwendigen langen Stehdauer erfährt das gebildete Ferrosalz eine merkbare Wiederoxydation durch den Luftsauerstoff. Die erhaltenen Resultate weichen bei geringer Jodidkonzentration von den Kontrollwerten erheblich ab. Eine Methode, die nur wenig Jodkalium zur Eisenbestimmung erfordert und durch die Zwischenschaltung von Kupferjodür als Katalysator rasch abläuft, wird von Hahn und Windisch[2]) angegeben. Die Bestimmung ist

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 262, S. 14.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1923. 598.

jedoch in größtem Maße von dem Reinheitsgrad der Thiosulfatlösung abhängig. Nur Thiosulfatlösungen mit frisch aus Glasgefäßen destilliertem Wasser können Verwendung finden. Dieses Titrationsverfahren ist also nur bedingt brauchbar[3]); daher wurden andere Wege zur Eisen-Titration ohne Jod eingeschlagen.

Die Bestimmungen wurden mit Natriumhydrosulfit und Zinnchlorür ausgeführt; sie beruhen auf dem Reduktionsvermögen des Natriumhydrosulfits bezw. des Zinnchlorürs gegenüber dem dreiwertigen Eisen. Natriumhydrosulfit reduziert Ferrisalze momentan und bei gewöhnlicher Temperatur.

$$2\ Fe\ (NH_4)\ (SO_4)_2 + Na_2\ S_2\ O_4 =$$
$$2\ Fe\ SO_4 + Na_2\ SO_4 + (NH_4)_2\ SO_4 + SO_2.$$

Die Bestimmungen mit Zinnchlorür werden in salzsaurer Lösung und in der Siedehitze ausgeführt.

$$Sn\ Cl_2 + 2\ Fe\ Cl_3 = Sn\ Cl_4 + 2\ Fe\ Cl_2.$$

Da Natriumhydrosulfit- bezw. Zinnchlorürlösung nicht titerbeständig sind, wird die Titration in der Weise ausgeführt, daß man die durch Alkalirhodanid angerötete Ferrisalzlösung bis zur Entfärbung körnchenweise mit Natriumhydrosulfit bezw. Zinnchlorür versetzt und die Verbrauchsmenge durch Differenzwägung ermittelt; den Wirkungswert stellt man an einem dreiwertigen Eisensalze bekannten Gehaltes fest; hierzu ist Eisenalaun besonders gut geeignet.

Die Eisenbestimmung mit Natriumhydrosulfit und Zinnchlorür ließ auch die Möglichkeit zu, in analoger Weise Natriumhydrosulfit und Stanno-Jon mit Eisenlaun zu bestimmen. Unter Zugrundelegung der Gleichung

$$1\ Na_2\ S_2\ O_4 = 2\ Fe^{\cdots}\ \text{entsprechen}$$
$$174{,}14\ g\ \text{Nahydrosulfit} = 964{,}44\ \text{E. A.}$$

Ein nach dieser Methode untersuchtes Präparat enthielt 75,23% Natriumhydrosulfit; der gleiche Wert wurde erhalten nach der Methode von Bruhns,[4]) nach der man eine Ferricyankaliumlösung mit Ferrosulfat bis zur kolloidalen Verteilung des gebildeten Turnbulls Blau versetzt und dann Hydrosulfit hinzugefügt. Bei beiden Methoden vermag der im Reaktionsgemisch gelöste Luftsauerstoff das Resultat um ca. 0.5% herabzusetzen. Dieser „Luftfehler" läßt sich jedoch durch Auskochen der hitzebeständigen Eisenalaunlösung beheben. Zur weiteren Kontrolle diente auch das Verfahren von Orloff[5]), das auf der Reduktion von alkalischem Quecksilberjodid-Jodkalium beruht. Der große Verbrauch von 10 g Jodkalium gab Veranlassung statt des Quecksilberchlorids und des Jodkaliums Quecksilbercyanid zu verwenden.

---

[3]) Apoth. Ztg. 1924. No. 37.

[4]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1920 I, S. 92.

[5]) Lunge-Berl., chem. techn. Unters. Meth. VII. Aufl. Bd. 3, S. 884.

Unter Zugrundelegung der Gleichung 1 $Sn\,Cl_2 = 2\,Fe^{\cdots}$ entsprechen 226 g $Sn\,Cl_2$=964,44 g Eisenalaun
oder 0,2343 g $Sn\,Cl_2$=1,0 g Eisenalaun.

Ein nach dieser Methode untersuchtes Präparat enthielt 93,1% $Sn\,Cl_2$. Die jodometrische Kontrollanalyse durch Hinzufügen des Zinnchlorürs in Substanz zu überschüssiger Jodlösung ergab den gleichen Befund.

Des weiteren konnte gezeigt werden, das Ferrisalze zwar nicht direkt, aber bei Gegenwart von Ammonphosphat durch Cyankalium glatt in Ferricyankalium überführbar sind, das nach mäßiger Säuerung ohne Beeinträchtigung durch überschüssiges Cyanid in bekannter Weise mit Thiosulfat[6]) titrierbar ist. Hierzu kann sowohl Zehntel- wie Hundertstel-Lösung verwendet werden, und der Jodkaliumbedarf beträgt nur 0,3 bezw. 0,1 g.

Ebenso ließ sich das Verfahren der Bestimmung von Ferrosalzen anpassen.

In dankbarer Gesinnung nenne ich die Namen der Herren Professoren und Dozenten, an deren Vorlesungen bezw. Übungen ich teilgenommen habe: Pax, Lummer, von Lingelsheim, Reiche, Herz. Allen diesen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus. Ganz besonders fühle ich mich Herrn Prof. Dr. E. Rupp für die Anregung zu dieser Dissertation zu steter Dankbarkeit verpflichtet.

---

6) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1910, 67. S. 322.